

Di:methyl-cyclohexene-alkenone cpds.

Patent Number: CH603071

Publication
date: 1978-08-15

Inventor(s): GAUTSCHI FRITZ DR;; SCHULTE-ELTE KARL-HEINRICH DR;; WILLHALM BRUNO DR

Applicant(s): FIRMENICH & CIE

Requested
Patent: CH603071Application
Number: CH19750001209 19750131Priority Number
(s): CH19750001209 19750131IPC
Classification: A23L1/226; A24B3/12; A61K7/46EC
Classification: C07C49/403; C07C175/00A1; C11B9/00D4; C07C29/40; C07C45/62+49/403; C07C45/68+49/743;
C07C45/69+49/403; C07C45/71+49/753; C07C45/74+49/603; C07C49/553; C07C175/00A3B;
C07C175/00A3H; C07C175/00A5C; C07D303/04

Equivalents:

Abstract

Perfuming and aromatising compsns. are claimed contg. as active ingredient a cpd. of formula (I) in which the ring may be satd., or have a double bond in posns. 1,4 or 6. or two double bonds in posns. 1 and 4, 1 and 5 or 4 and 6, n is 0, 1 or 2; Z may be bound to posns. 1 or 6 and is a gp. CO, COR8 or C(OR9)2, in which R8 is 1-6C acyl gp. and R9 is 1-6C alkyl or 2-6C alkylene gp.; Y is O or CH2; R1-5 are H or one of R1-5 is CH3 and the remainder are H; and R6 and R7 are 1-3C alkyl. In an exceptional case, cpd. (I) has a double bond in posn. 1 or 6, Z is O and is bound to posn. 1, Y is CH2, n is 1, R1-5 are H and R6 and R7 are CH3. (I) impart a green, fruity, woody, note to perfume and aromatising compsns. and are used e.g. at 0.01-5%, esp. 0.01-2% in compsns. used to impart or to build the fragrance of food, drinks, tobacco, cosmetics, detergents, soap, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

**CONFÉDÉRATION SUISSE****BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE**

(51) Int. Cl.²: A 23 L 1/226
A 24 B 3/12
A 61 K 7/46



(19)

CH FASCICULE DU BREVET A5 (11)**603 071**R

- (21) Numéro de la demande: 1209/75
(61) Additionnel à:
(62) Demande scindée de:
(22) Date de dépôt: 31. 1. 1975, 24 h
(33) (32) (31) Priorité:

Brevet délivré le 31. 12. 1977

- (45) Exposé d'invention publié le 15. 8. 1978
-

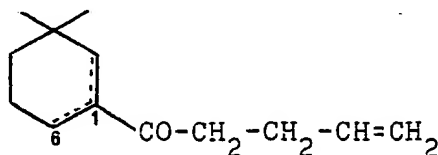
- (54) Titre: **Composition parfumante**

- (73) Titulaire: **Firmenich S.A., Genève**

- (74) Mandataire:

- (72) Inventeur: **Dr Karl-Heinrich Schulte-Elte, Onex, Dr Bruno Willhalm, Chêne-Bourg,
et Dr Fritz Gautschi, Commugny**

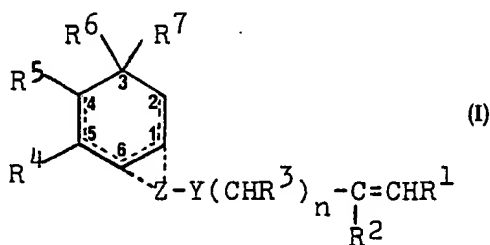
Le brevet suisse N° 586551 a pour objet une composition parfumante contenant en tant qu'ingrédient actif un composé oxygéné alicyclique de formule:



possédant une double liaison cyclique dans l'une des positions indiquées par les pointillés.

La formule ci-dessus englobe plus précisément la 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et la 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one. Il a été trouvé que de nombreux composés homologues ou analogues à ceux décrits plus haut possédaient également d'intéressantes propriétés organoleptiques et qu'ils pouvaient être de ce fait tout aussi avantageusement utilisés à titre d'ingrédients parfumants et/ou aromatisants.

La présente invention a par conséquent pour objet une composition parfumante ou aromatisante contenant en tant qu'ingrédient actif au moins un des composés oxygénés alicycliques de formule:



possédant un cycle à six membres saturé, ou possédant une double liaison en position 1, 4 ou 6, ou encore deux doubles liaisons en positions 1 et 4, 1 et 5, ou 4 et 6 du cycle comme indiqué par les pointillés, et dans laquelle:

- l'indice n vaut 0, 1 ou 2;
- le symbole Z, fixé en position 1 ou 6 comme indiqué par les pointillés, représente un groupe CO, COR⁸ ou C(OR⁹)₂ dans lesquels le symbole R⁸ représente un reste acyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone et R⁹ représente un reste alkyle ou alkylène contenant de 1, respectivement 2, à 6 atomes de carbone;
- le symbole Y représente un atome d'oxygène ou un groupe CH₂;
- chacun des symboles R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représente un atome d'hydrogène ou l'un d'entre eux représente un groupe CH₃ et les autres un atome d'hydrogène, et chacun des symboles R⁶ et R⁷ représente un reste alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone, exception faite du cas où ledit composé I possède une double liaison en position 1 ou 6, le symbole Z, relié en position 1, représente un atome d'oxygène, Y représente un groupe CH₂, l'indice n vaut 1, chacun des symboles R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représente un atome d'hydrogène et chacun des symboles R⁶ et R⁷ représente un groupe méthyle.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation de ladite composition parfumante ou aromatisante pour la préparation de parfums et produits parfumés ou, respectivement, pour l'aromatisation d'aliments, boissons ou tabac.

Dans le domaine des arômes par exemple, les composés I se distinguent par leur note fruitée et tout à la fois boisée, verte et

huileuse, ce dernier caractère rappelant par certains côtés la note verte et huileuse du galbanum ou du genièvre par exemple.

Il a été découvert en outre que les composés I présentaient également d'intéressantes propriétés olfactives et qu'ils trouvaient de ce fait un emploi fort avantageux dans l'art de la parfumerie. Les composés I se caractérisent en effet par leur odeur originale, puissante, dont la note verte, herbacée rappelle notamment celle de l'essence ou du résinoïde de galbanum par exemple. Cette odeur particulière se marie fort bien avec celle de nombreuses compositions de type floral, boisé, vert, herbacé, chypre ou même animal. Les composés I ont en outre pour effet, dans la plupart des cas, de renforcer ou développer, au sein des compositions auxquelles ils sont incorporés, une note verte, montante, d'une grande distinction.

Les composés I sont également très appréciés pour la reconstitution d'huiles essentielles diverses et pour la préparation de produits parfumés tels que savons, détergents, produits d'entretien ou produits cosmétiques par exemple.

Les proportions utilisées afin d'obtenir un effet odoriférant tel que celui décrit ci-dessus, peuvent varier de façon étendue.

Lors de la préparation de compositions parfumantes par exemple, des effets intéressants peuvent être obtenus par l'emploi de proportions comprises entre 0,01 et 5% du poids de ladite composition. Les composés I s'utilisent de préférence à raison de 0,01 à 2% environ. Etant donné leur odeur particulièrement puissante, lesdits composés exercent déjà un effet significatif à des concentrations relativement faibles, voisines de la limite inférieure donnée ci-dessus.

Il demeure entendu que des quantités supérieures ou inférieures à celles mentionnées plus haut peuvent être également envisagées, notamment lorsque l'on désire obtenir un effet organoleptique particulier.

Parmi les composés de formule I que l'on peut utiliser selon la présente invention, il convient de citer les composés ci-après:

- 1-(3,3-diméthylcyclohexyl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-4-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
- formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxy-pent-4-ène;
- acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
- formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxy-pent-4-ène;
- 1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,4-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)hex-5-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)hex-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)hex-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-3-méthylpent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-3-méthylpent-4-ène-1-one;
- 1-(4,4-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3,4-triméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3,5-triméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3,5-triméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3,5-triméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)but-3-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-3-méthylbut-3-ène-1-one;
- 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-2-méthylbut-3-ène-1-one;
- 3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-ylcarboxylate de prop-2-ène-1-yle;
- 1-(3,5-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(cis-3,4-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
- 1-(trans-3,4-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
- 1-(trans-3,4-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

Les composés ci-dessus, de même que la 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et la 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, ont été obtenus au moyen de l'un des procédés décrits ci-après:

Schéma I:

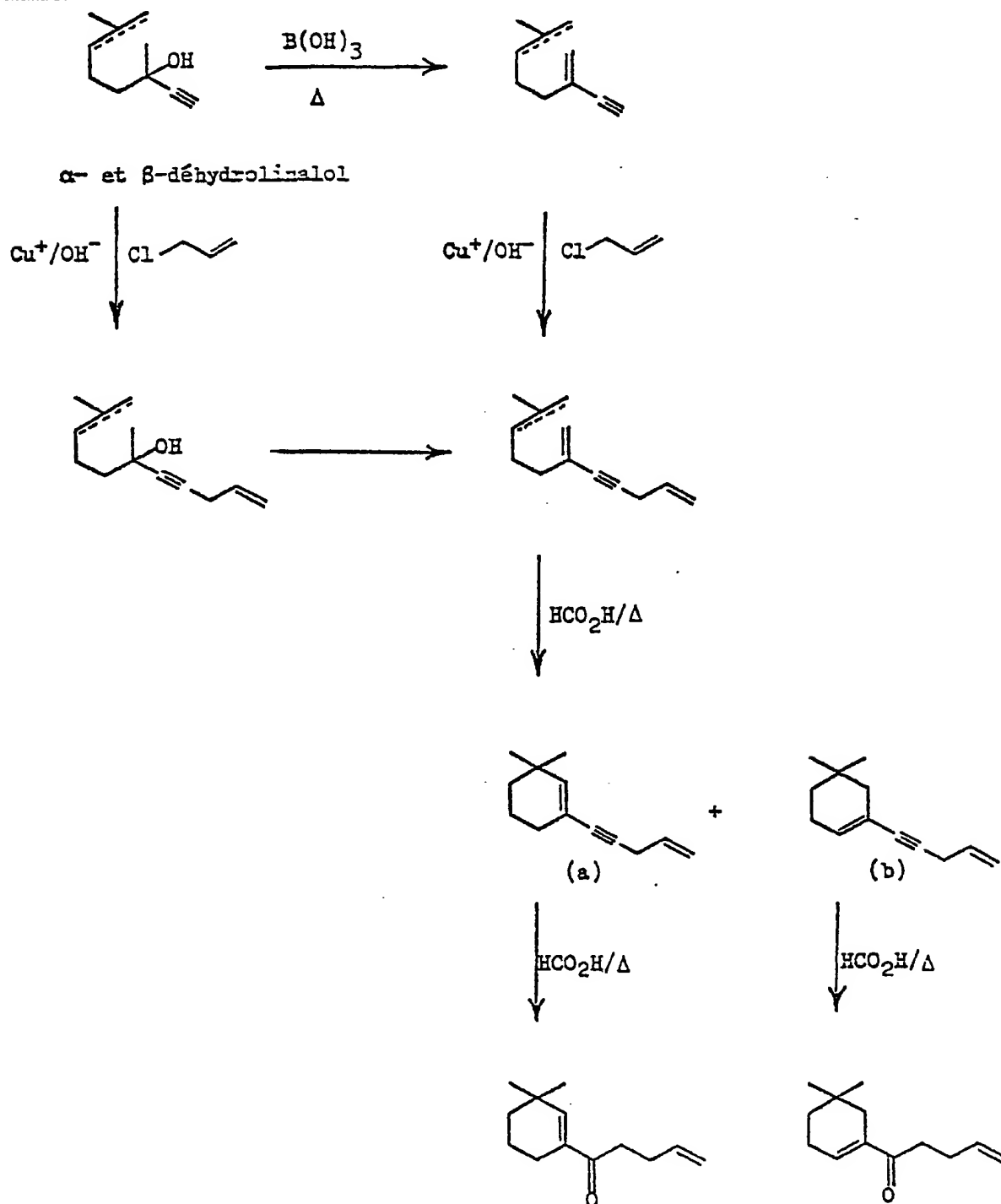
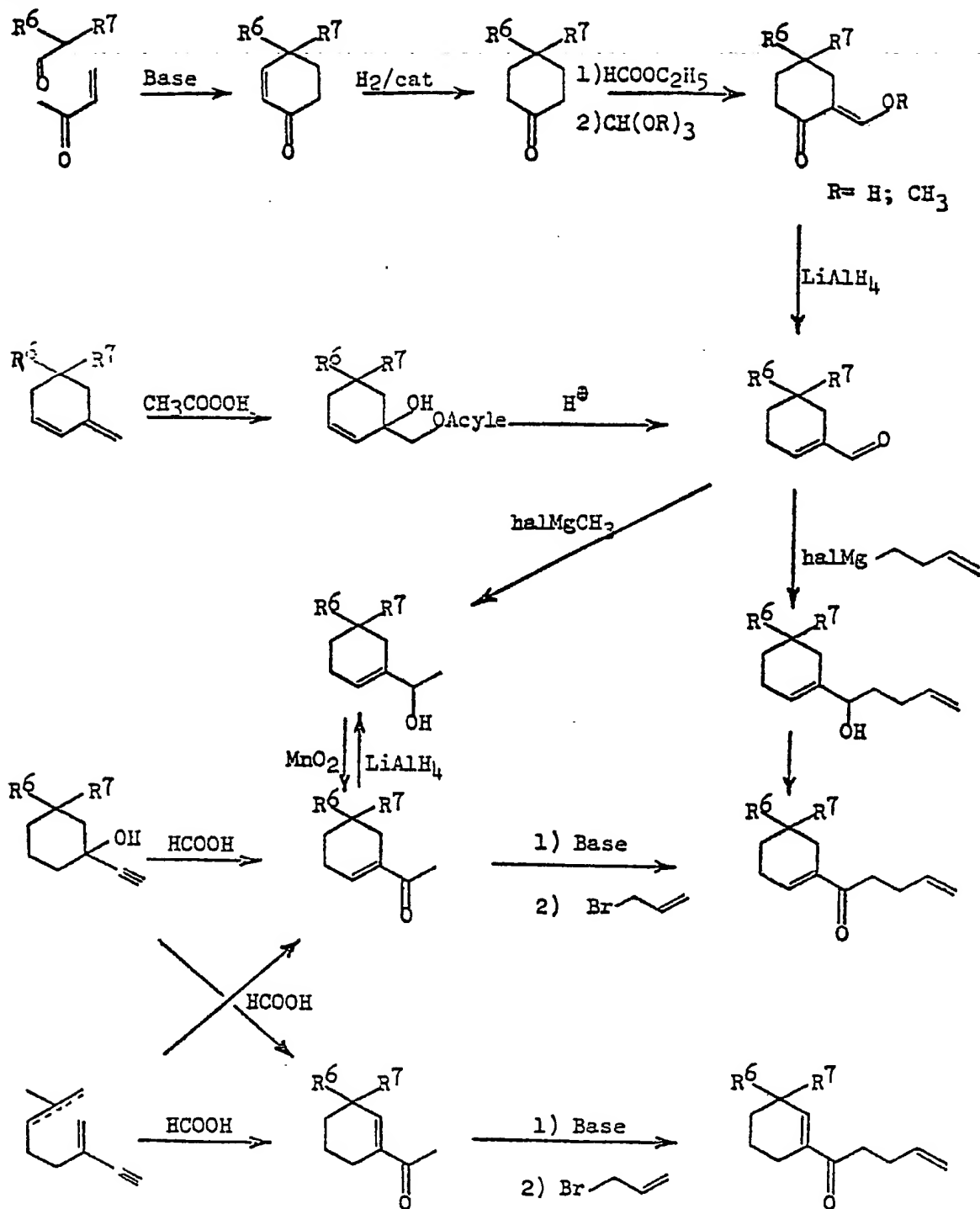
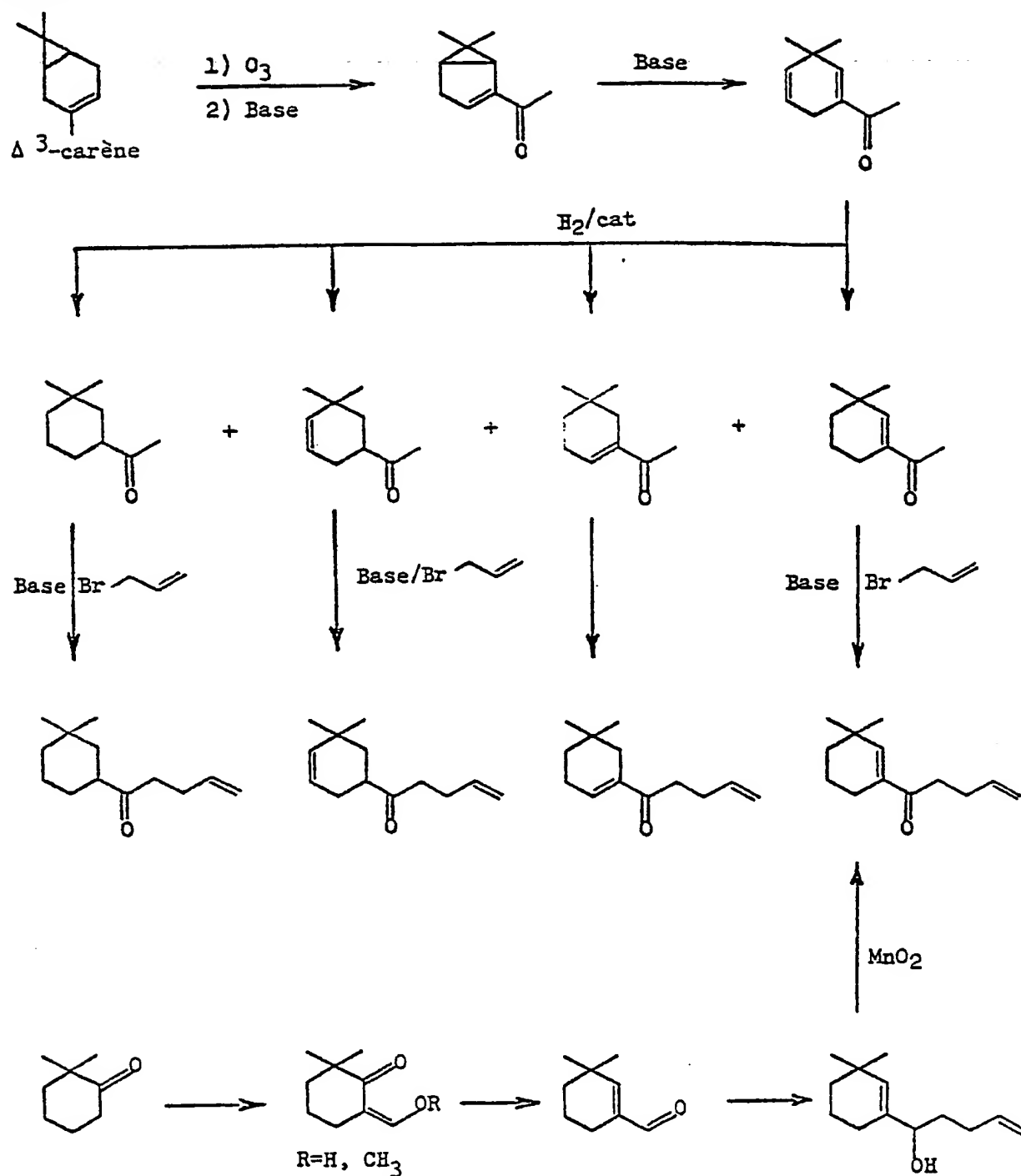


Schéma III:



On a ainsi préparé la 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-pent-4-ène-1-one et la 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

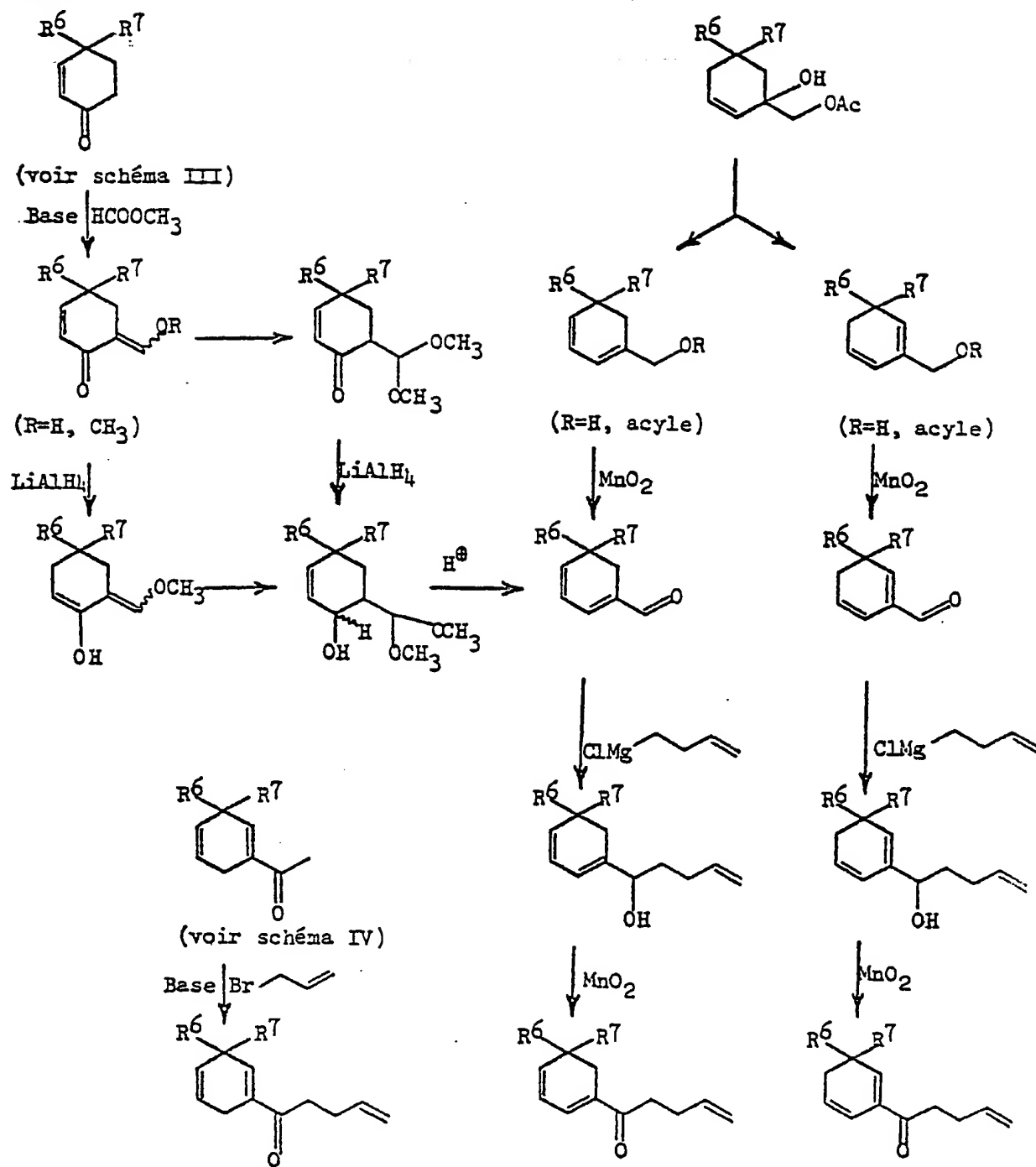
Schéma IV:



Les composés suivants ont été préparés selon le procédé ci-dessus:
 1-(3,3-diméthylcyclohexyl)pent-4-ène-1-one;

1-(3,3-diméthylcyclohex-4-ène-1-yl)pent-4-ène-1-ène;
 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
 60 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

Schéma V:



On a ainsi préparé les composés suivants:
 1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,4-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one;

1-(3,3-diméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
 1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

Schéma VI:

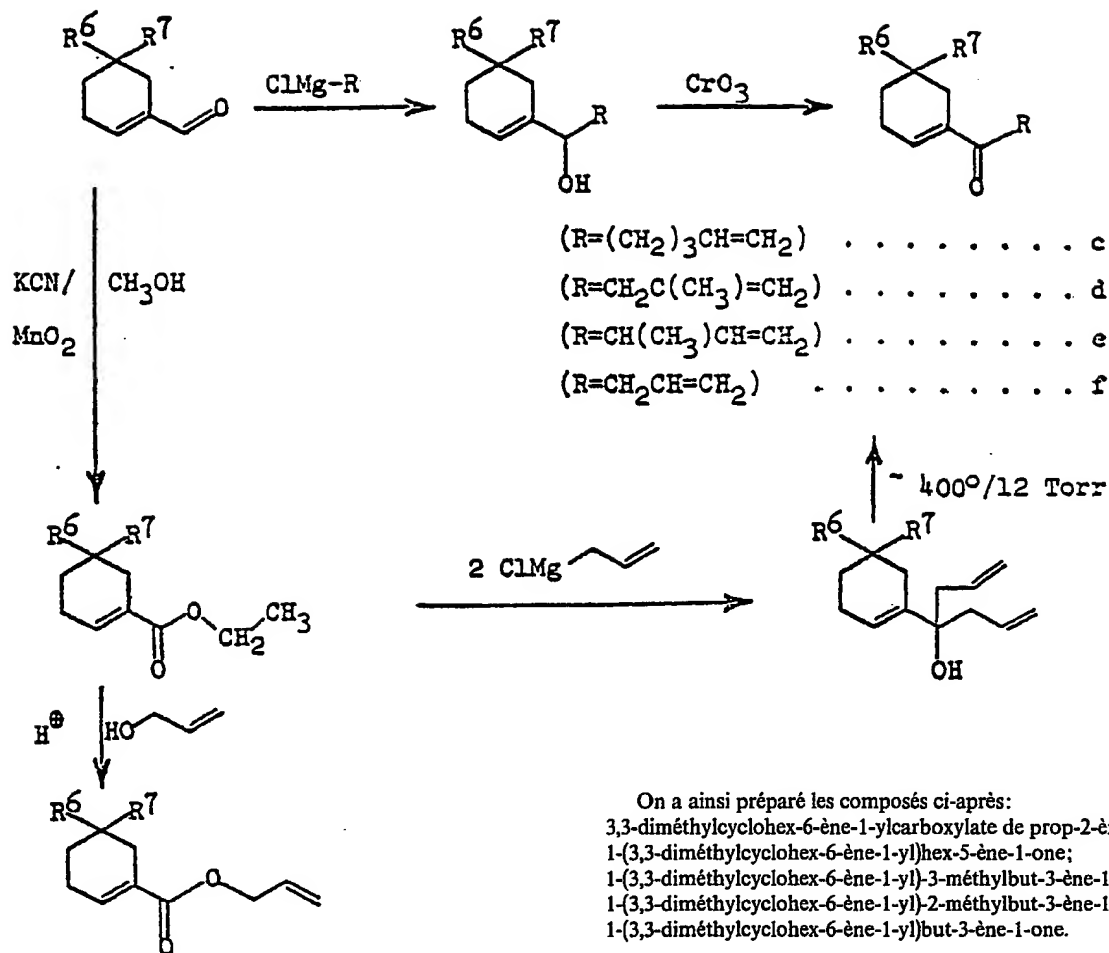
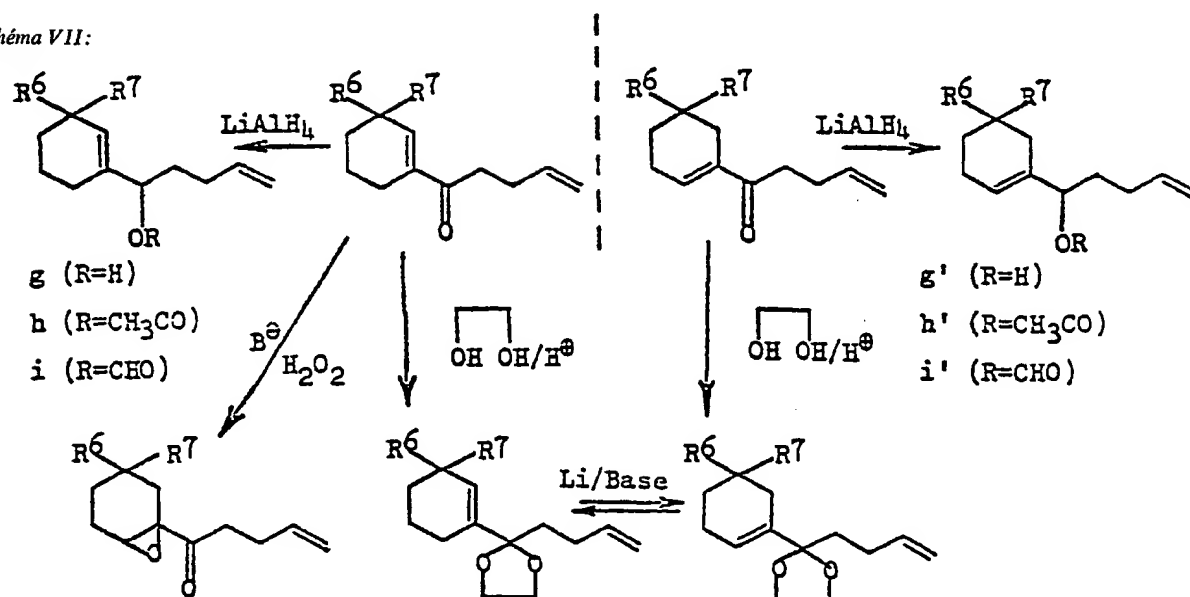


Schéma VII:



Les composés suivants ont été préparés selon le procédé ci-dessus:
 acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
 formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;

65 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxypent-4-ène;
 acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
 formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle, et
 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxypent-4-ène.

Schéma VIII:

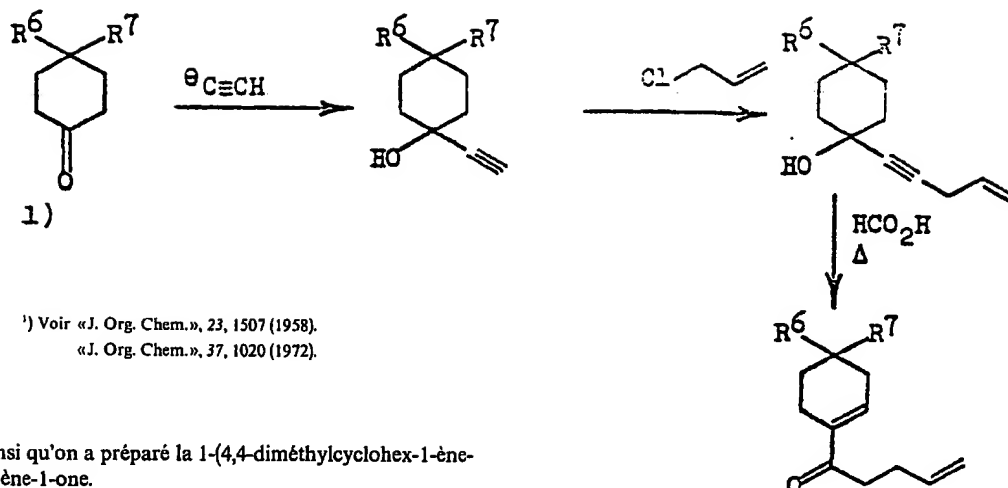


Schéma IX:

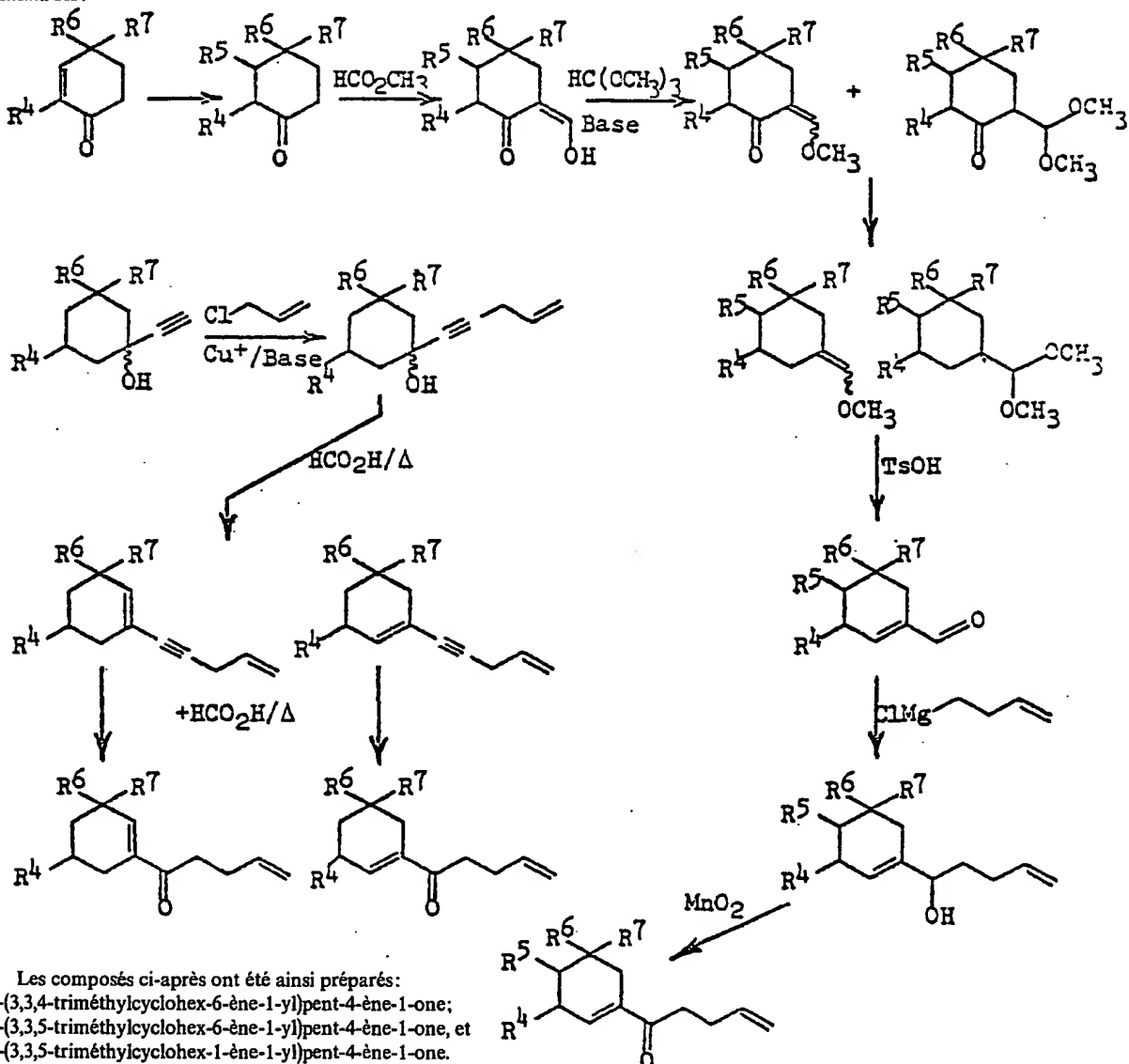
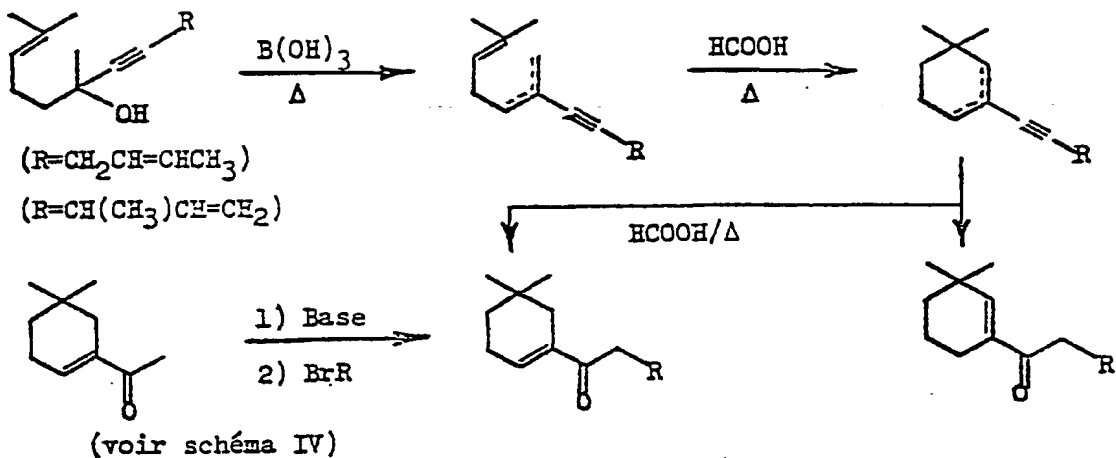


Schéma X:



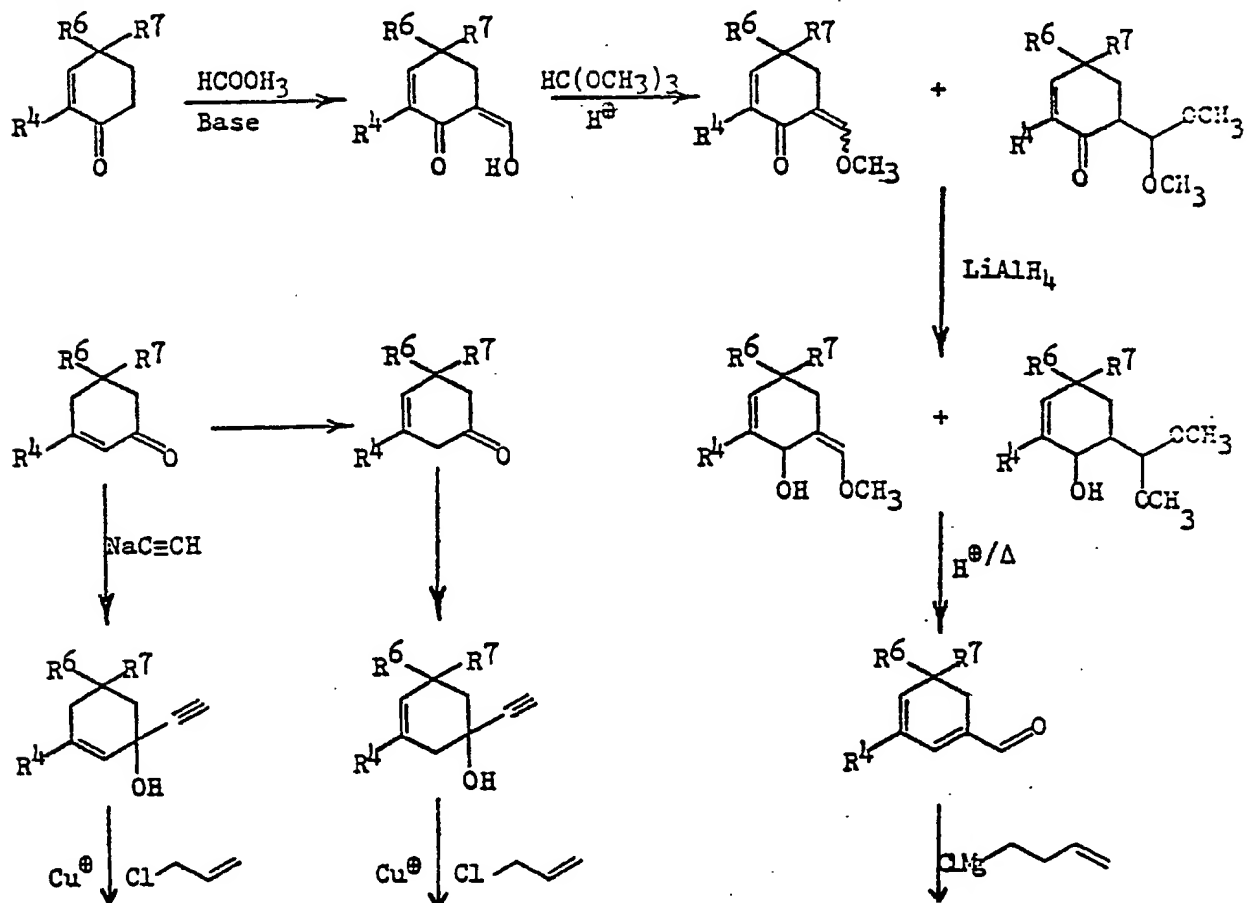
Les composés suivants ont été ainsi obtenus:
 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)hex-4-ène-1-one;
 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)hex-4-ène-1-one;

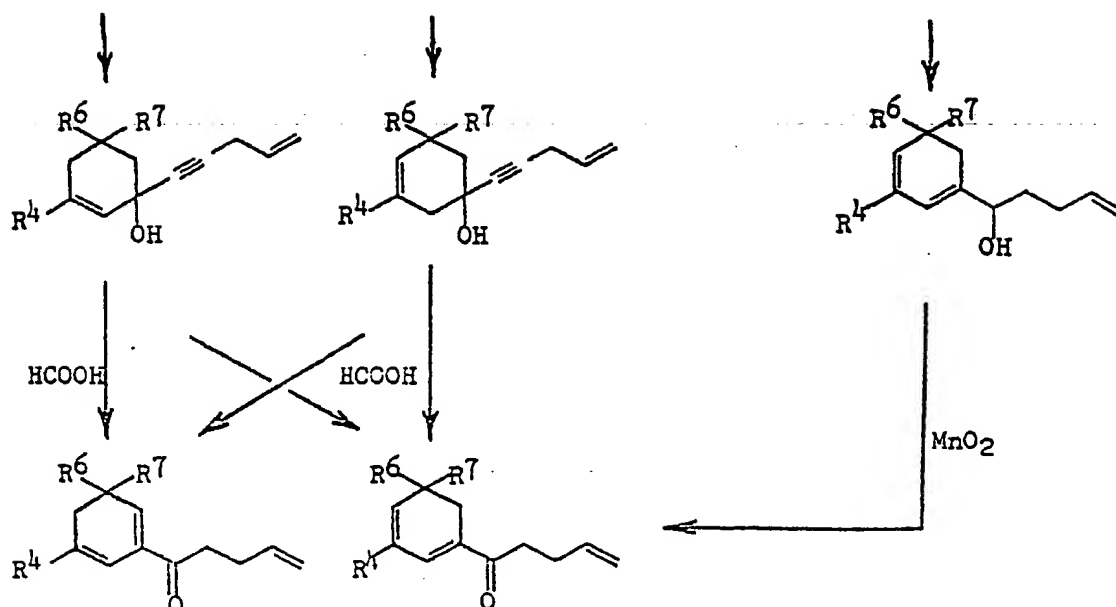
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-3-méthylpent-4-ène-1-one, et
 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-3-méthylpent-4-ène-1-one.

Le produit de départ utilisé ci-dessus peut être obtenu comme suit:



Schéma XI:

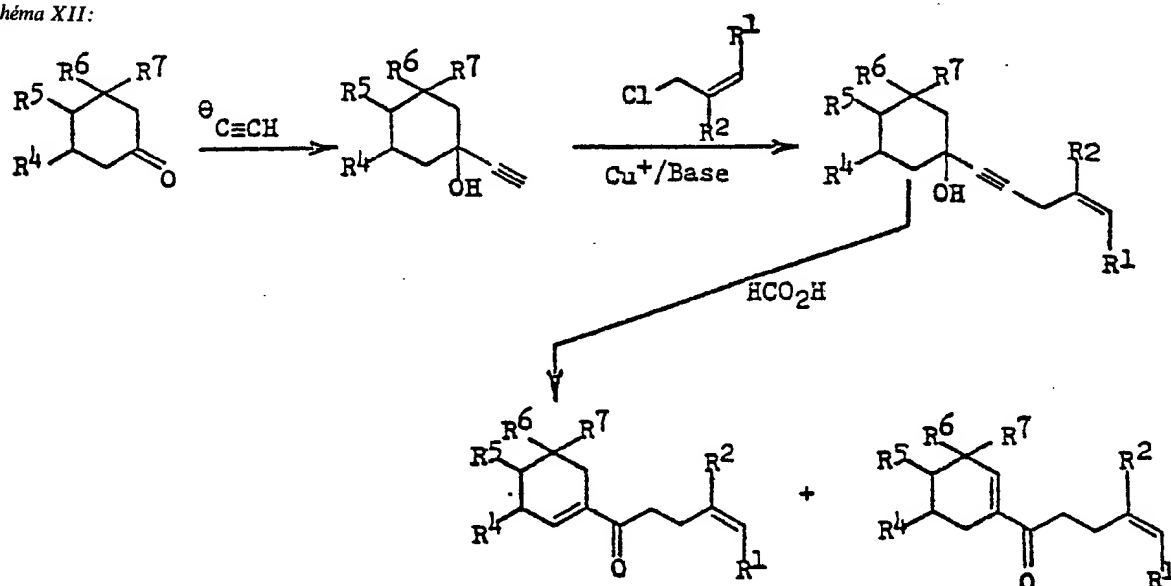




Les composés suivants ont été obtenus selon le procédé ci-après:

1-(3,3,5-triméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
1-(3,3,5-triméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

Schéma XII:



On a préparé ainsi les composés suivants:

1-(3,5-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
1-(cis-3,4-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
1-(trans-3,4-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
1-(trans-3,4-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

La synthèse des composés I susnommés est décrite ci-après de façon plus détaillée. Dans le texte ci-dessous, les températures sont indiquées en degrés centigrades et les abréviations possèdent le sens usuel dans l'art.

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et
1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one
(schéma I).

a) 100 g d' α -déhydrolinalol ont été chauffés à 70-75° sous 12 torrs, en présence de 30 g d'acide borique, jusqu'à la dispari-

tion de la formation de H₂O. La température du bain a ensuite été lentement portée à 160-170° et on a ainsi recueilli, avec un rendement de 47%, un mélange de 3-méthylène-7-méthyl-1-oct-1-yne-7-ène et de 3,7 diméthyl-1-oct-1-yne-3,7-diène. En utilisant par contre le β -déhydrolinalol, on isole ledit mélange avec un rendement de 66%. Le mélange ci-dessus peut être séparé en ses constituants par distillation fractionnée ou par chromatographie en phase gazeuse (c.p.g.) préparative (Carbowax - 5 m - 130°).

b) 2 g du mélange ci-dessus dissous dans 5 ml d'isopropanol ont été ajoutés goutte à goutte à un mélange refroidi de 1,1 g de KOH, 0,15 g de K₂CO₃ et 0,1 g de CuCl dans 5 ml de méthanol. 30 mn après addition des réactifs, on a encore ajouté 1,5 g de chlorure d'allyle, puis on a laissé reposer le mélange durant la nuit. Le mélange réactionnel, dilué avec H₂O, a ensuite été extrait à l'éther de pétrole et la phase organique lavée, séchée et évaporée

selon les techniques usuelles, et le résidu finalement distillé dans un tube à boules. On a ainsi recueilli un produit contenant environ 80% d'un mélange de 6-méthylène-10-méthylundéca-1,10-diène-4-yne et 6-méthylène-10-méthylundéca-1,9-diène-4-yne et environ 20% d'un mélange de 6,10-diméthylundéca-1,6,10-triène-4-yne et 6,10-diméthylundéca-1,6,9-triène-4-yne.

c) 100 g du mélange obtenu ci-dessus ont été chauffés à 90-100° en présence de 200 ml d'acide formique à 80%. Après la disparition des deux tiers du produit de départ (environ 90 mn), le mélange réactionnel, dilué avec H₂O, a été extrait à l'éther de pétrole et traité comme indiqué précédemment. La distillation du résidu a donné 77 g d'un mélange de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yne et 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yne. Les deux composés ont été isolés à l'état pur par c.p.g. préparative.

d) 3 g du mélange oléfinique obtenu ci-dessus ont été chauffés durant 150 mn à 90°, en présence d'acide formique à 80%. Après refroidissement, le mélange réactionnel, dilué avec H₂O, a été traité comme précédemment pour donner finalement 2,8 g d'un produit ayant Eb. 65-75°/2 torrs et contenant 75% d'un mélange 2:3 de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one (A) et 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one (B) respectivement.

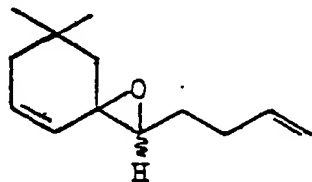
(A): $n_D^{20} = 1,4891$; $d_4^{20} = 0,9247$;
IR: 3080, 1820, 1675, 1640, 990, 910 cm⁻¹;
RMN: 1,06 (6H, 2s); 4,73-6,00 (3H, m); 6,40 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (13); m/e : 177 (6), 137 (100), 109 (85), 93 (12), 81 (32), 67 (55), 55 (58), 41 (45).
(B): $n_D^{20} = 1,4879$; $d_4^{20} = 0,9262$;
IR: 3080, 1680, 1640, 990, 910, 820 cm⁻¹;
RMN: 0,88 (6H, 2s); 1,32 (2H, t, $J = 7$ Hz); 4,75-6,20 (3H, m); 6,73 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (7); m/e : 177 (5), 164 (3), 149 (2), 137 (100), 121 (6), 109 (45), 93 (6), 81 (13), 67 (33), 55 (28), 41 (16).

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et
1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one
(schéma II).

a) 27 g de triphénylphosphine et 15 g de 5-bromopent-1-ène dans 100 ml de xylène ont été chauffés à reflux pendant 40 h. Après refroidissement à 0-5° et filtration, on a isolé 33 g (100%) du bromure de phosphonium désiré, F. = 188-190°.

b) 8 g d'une solution à 14% de butyllithium dans l'éther ont été ajoutés en 15 mn, sous azote, à 7 g du sel de phosphonium en suspension dans 80 ml d'éther. Au mélange réactionnel refroidi à 5-10°, on a ensuite ajouté 2,1 g de 3,3-diméthylcyclohex-5-ène-1-one dans 10 ml d'éther. Le mélange ci-dessus a encore été agité durant 3 h, puis filtré, lavé avec H₂O jusqu'à neutralité, évaporé et finalement distillé pour donner 1,5 g (50%) de 1-(3,3-diméthylcyclohex-5-ène-1-ylidène)pent-4-ène.

c) 1,5 g du composé ci-dessus ont été époxydés au moyen de 2 g d'acide peracétique à 40%, en présence de 1 g d'acétate de sodium et 20 ml de CH₂Cl₂. 3 h après addition des réactifs, le mélange dilué avec H₂O a été traité comme ci-dessus pour donner, après distillation, 1,3 g d'un composé époxydé de formule



Le composé ci-dessus a ensuite été chauffé durant 8 h à 100°, en présence de 0,5 g de terre de diatomées acide dans 10 ml de dioxanne, pour donner, après distillation fractionnée du mélange réactionnel, 1,1 g d'un produit contenant 30% de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one selon l'analyse par c.p.g.

a') On a premièrement procédé à l'hydrogénation de la 3,3-diméthylcyclohex-5-ène-1-one en présence de palladium sur charbon. La 3,3-diméthylcyclohexanone ainsi obtenue a ensuite été traitée au moyen d'acétylène en milieu basique pour donner, avec un rendement de 50%, le 1-éthynyl-1-hydroxy-3,3-diméthylcyclohexane.

b') 4,2 g de chlorure d'allyle dans 5 ml de méthanol ont été ajoutés, à 0-10°, à un mélange de 3,2 g de KOH, 0,5 g de K₂CO₃ et 0,3 g de Cu₂Cl₂ dans 20 ml de méthanol. Le mélange réactionnel a ensuite été porté à 40-50° et agité durant une nuit.

Après dilution avec H₂O, extraction à l'éther de pétrole et traitement de la phase organique comme indiqué précédemment, on a isolé 7,5 g (90%) de 1-(1-hydroxy-3,3-diméthylcyclohexyl)pent-4-ène-1-yne.

$n_D^{20} = 1,4899$; $d_4^{20} = 0,9354$;

IR: 3450, 3080, 2235, 1640, 990, 910 cm⁻¹.

c') 7 g du produit ci-dessus ont été chauffés dans un appareil à distiller sous 12 torrs, en présence de 2 g d'acide borique, jusqu'à disparition de formation de H₂O. La température a ensuite été portée à 120-130° et l'on a recueilli 5,3 g (70%) d'un mélange 2:3 de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yne et 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yne. La conversion desdits composés en cétones correspondantes s'est effectuée comme indiqué plus haut - schéma I; lettre d.

d') L'alcool insaturé obtenu sous lettre b' a été transformé en cétone correspondante par traitement de 3 g dudit carbinol au moyen de 30 ml d'acide formique à 80%, durant 2 h à reflux. Après les traitements usuels d'extraction, lavage et distillation, on a obtenu 1,8 g d'un mélange 1:2 de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one. La 3,3-diméthylcyclohex-5-ène-1-one utilisée ci-dessus comme produit de départ peut être obtenue selon la méthode décrite dans «J. Org. Chem.», 38, 3637 (1973).

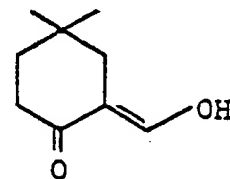
1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et
1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one
(schéma III).

a) 467 g de méthylvinylcétone et 480 g d'isobutyraldéhyde dissous dans un mélange de 700 ml d'eau et 350 ml de méthanol ont été ajoutés en 3 h, sous azote, à un mélange maintenu à 60-70° de 25 g de KOH, 150 ml de méthanol et 1000 ml d'eau.

Après avoir été chauffé durant 1 h à 70° et refroidi à 25°, le mélange, dilué avec H₂O, a été extrait à l'éther de pétrole et finalement traité comme indiqué précédemment pour donner 325 g (40%) de 4,4-diméthylcyclohex-2-ène-1-one, Eb. 73-76°/15 torrs.

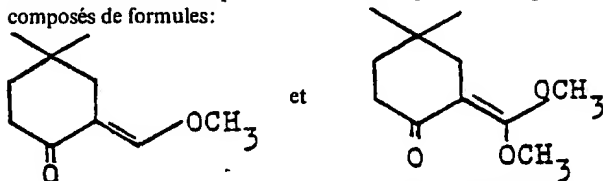
b) 124 g du composé ci-dessus ont été hydrogénés en présence de 2 g de nickel de Raney dans 300 ml d'isopropanol pour donner finalement 120 g de 4,4-diméthylcyclohexanone.

c) 26 g du composé ci-dessus, dissous dans 200 ml d'éther, ont été ajoutés en 45 mn, à 0°, à un mélange de 22 g de méthylate de sodium, 30 g de formiate d'éthyle et 100 ml d'éther. Le mélange réactionnel a ensuite été agité durant une nuit à température ambiante, puis additionné de 600 ml d'eau maintenue à 0° et finalement acidifié au moyen de HCl à 30%. Après extraction à l'éther de pétrole et traitement de la phase organique comme indiqué plus haut, on a isolé 26 g d'un composé de formule:



65 Eb. 29-33°/0,01 torr, rendement 75%. Après traitement à 68° durant 3-5 mn de 15 g dudit composé au moyen de 10,5 g d'orthoformate d'éthyle, en présence de 0,1 g d'acide p-toluène-sulfonique dans 20 ml de méthanol, et extraction du mélange

réactionnel à l'éther de pétrole, on a isolé 17 g d'un mélange de composés de formules:



Le mélange ci-dessus a été utilisé pour l'étape réactionnelle suivante sans autre purification.

d) 6,0 g du mélange ci-dessus, dissous dans 20 ml d'éther, ont été ajoutés sous azote à 0,8 g de LiAlH_4 en suspension dans 30 ml d'éther et finalement agités durant une nuit. Après addition de H_2O , extraction à l'éther de pétrole, lavage, séchage et distillation comme indiqué plus haut, on a isolé 6,8 g de matériel impur. Après chauffage à reflux durant 90 mn en présence de 0,3 g d'acide p-toluènesulfonique et distillation, on a finalement obtenu 4,8 g d'un produit contenant 78% de 1-formyl-3,3-diméthylcyclohex-6-ène.

e) 1,5 g du composé ci-dessus dans 20 ml d'éther ont été ajoutés à une solution préparée à partir de 1,3 g de CH_3I , 1,25 g de Mg en tournures et 50 ml d'éther. Après avoir été agité durant 2 h, le mélange a été versé sur glace, puis extrait et finalement distillé pour donner 1,43 g de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-1-hydroxyéthane.

IR: 3400 cm^{-1} ;
RMN: 0,91 (6H, 2s); 1,18 (3H, J=6Hz); 4,06 (1H, m); 5,53 (1H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 154$ (21), m/e: 139 (6), 121 (16), 85 (26), 69 (20), 43 (100).

f) 1,2 g du composé ci-dessus ont été traités, sous azote et à 25° , au moyen de 20 g de MnO_2 dans 50 ml d'éther de pétrole. 36 h après addition des réactifs, filtration et distillation fractionnée du mélange réactionnel, on a isolé 1,08 g (85%) de (3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)méthylcétone.

$n_D = 1,4809$; $d_4^{20} = 0,9309$;

IR: $1670, 1640\text{ cm}^{-1}$.

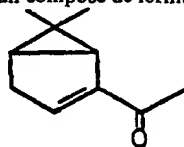
g) 10 g du composé ci-dessus ont été ajoutés à 0° à un mélange obtenu à partir de 5 g d'une solution de butyllithium à 12% dans l'hexane, 7,3 g d'isopropylamine et 70 ml d'éther. 1 h après addition des réactifs, on a encore ajouté 8,8 g de bromure d'allyle et laissé reposer durant la nuit. Après addition de H_2O et traitement du mélange réactionnel comme indiqué plus haut, on a isolé 6 g d'un produit contenant 20% de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-pent-4-ène-1-one. Ce composé a été obtenu à l'état pur par c.p.g. préparative.

g') 5 g d'une solution de butyllithium à 12% dans l'hexane et 100 ml d'éther ont été ajoutés, à 0° , à 73 g d'isopropylamine dissous dans 70 ml d'éther. 10 g de (3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-méthylcétone ont ensuite été ajoutés, en 1 h et à 0° , au mélange ci-dessus et finalement 8,8 g de bromure d'allyle. Après les traitements décrits ci-dessus, on a recueilli 5,9 g d'un mélange contenant 40% de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, finalement isolée à l'état pur par c.p.g. préparative.

La (3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)méthylcétone, utilisée ci-dessus comme produit de départ, a été obtenue selon la méthode donnée dans «Z. Chem.», 9, 64 (1969).

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
1-(3,3-diméthylcyclohex-4-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
1-(3,3-diméthylcyclohexyl)pent-4-ène-1-one (schéma IV).

a) On a premièrement procédé à l'ozonolyse du Δ^3 -carène dans le méthanol, selon la méthode décrite dans «Ber.», 60, 1591 (1927), pour obtenir un composé de formule:



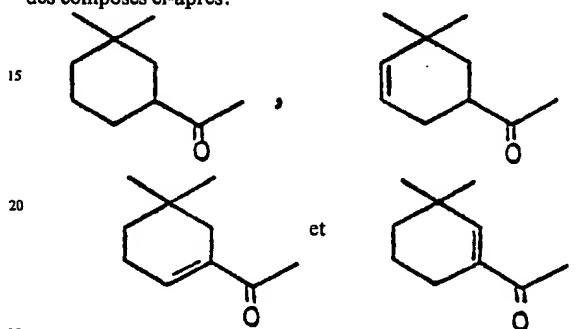
Le composé obtenu ci-dessus, dilué dans 10 fois son volume de méthanol, a ensuite été chauffé à reflux en présence de quelques gouttes de KOH à 25%. Après 90 mn de chauffage, dilution avec H_2O , extraction à l'éther et traitement comme indiqué plus haut, on a isolé la (3,3-diméthylcyclohexa-1,4-diène-1-yl)méthylcétone avec un rendement de 65%. Eb. $27-30^\circ$.

$n_D = 1,4886$; $d_4^{20} = 0,9493$;

IR: $1670, 1630, 1560, 720\text{ cm}^{-1}$;

UV (EtOH): λ : 220, 240 et 310 nm .

b) 15 g du composé ci-dessus ont été hydrogénés en présence de palladium sur charbon pour donner un mélange 31:35:17:17 des composés ci-après:



respectivement. Ces quatre composés cétoniques ont été isolés à l'état pur par c.p.g. préparative.

c) Par traitement du mélange ci-dessus au moyen de bromure d'allyle et d'isopropylamine - voir schéma II; lettre h - et séparation du mélange réactionnel par c.p.g. préparative, on a isolé les composés ci-après:

1-(3,3-diméthylcyclohexyl)pent-4-ène-1-one.

$n_D = 1,4749$; $d_4^{20} = 0,9226$;

IR: $3080, 1705, 1640, 990$ et 910 cm^{-1} ;

RMN: 0,9 (6H, 2s); 4,72-6,1 (3H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 194$ (3); m/e: 179 (2), 139 (27), 117 (60), 111 (100), 69 (92), 55 (85), 41 (40).

1-(3,3-diméthylcyclohex-4-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

$n_D = 1,4788$; $d_4^{20} = 0,9212$;

IR: $3080, 1710, 1645, 990, 910$ et 722 cm^{-1} ;

RMN: 1,02 (6H, 2s); 4,76-6,1 (3H, m); 5,41 (2H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 192$ (5); m/e: 177 (7), 109 (45), 83 (82), 67 (44), 55 (100), 41 (55);

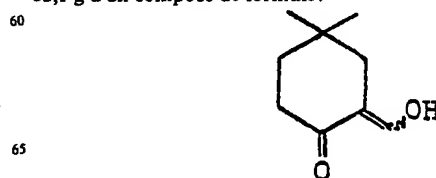
ainsi que la 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et la 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

1-(3,3-Diméthylcyclohexa-1,4-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one;

1-(3,3-Diméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et

1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one (schéma V).

a) 52 g de méthylate de sodium ont été ajoutés à $0-5^\circ$ à 71 g de formiate d'éthyle dans 700 ml d'éther. 20 mn après addition des réactifs, on a ensuite ajouté 60 g de 4,4-diméthylcyclohex-2-ène-1-one et finalement maintenu le mélange réactionnel durant une nuit à 25° , avant de le verser sur glace. Après les traitements usuels d'extraction, lavage, séchage et distillation on a recueilli 63,1 g d'un composé de formule:



ayant Eb. $40-45^\circ/0,1$ torr rendement 87%).
 $n_D = 1,5231$; $d_4^{20} = 1,036$.

b) le composé ci-dessus a ensuite été converti en dérivés mono- et diméthoxylés respectivement, selon le procédé du schéma III - lettre c.

Monométhoxycétone:

$n_D = 1,5167$; $d^{20} = 1,035$;
IR: 1680, 1625, 1590 cm^{-1} .

Diméthoxycétone:

$n_D = 1,4821$; $d^{20} = 1,033$;
IR: 1680, 770, 710 cm^{-1} .

c) 26 g d'un mélange 7:3 des composés respectivement mono- et diméthoxylés obtenus ci-dessus, dissous dans 50 ml d'éther, ont été ajoutés sous azote à 5,5 g de LiAlH_4 en suspension dans 200 ml d'éther, pour donner finalement 18,3 g d'un mélange des carbinols correspondants.

IR: 3400, 725 cm^{-1} .

Ledit mélange traité au moyen de 0,5 g d'acide p-toluène-sulfonique dans 250 ml de toluène à l'ébullition et distillé, a finalement donné 14 g d'un produit contenant 50% de 3,3-diméthyl-1-formylcyclohexa-4,6-diène. Après purification *via* le réactif de Girard T, on a isolé 7,8 g (35%) du composé ci-dessus:

$n_D = 1,5089$ et $d^{20} = 0,9672$;
IR: 3060, 2620, 1675, 1575, 704 cm^{-1} .

d) 1,5 g du composé ci-dessus, dissous dans 50 ml d'éther, ont été ajoutés sous azote à la solution obtenue à partir de 0,3 g de tournures de Mg, 1,7 g de 1-bromobut-3-ène et 20 ml d'éther. Après avoir été chauffé durant 1 h à reflux et refroidi à 25°, le mélange réactionnel a donné, après les traitements usuels de lavage, séchage et distillation, 100°/0,01 torr, 1,5 g (76%) de 1-(3,3-diméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)-1-hydroxypent-4-ène.

$n_D = 1,4999$; $d^{20} = 0,9754$;
IR: 3450, 3080, 1640, 990, 910 et 725 cm^{-1} ;

e) 1 g du composé ci-dessus a été oxydé au moyen de 12 g de MnO_2 dans 200 ml d'éther de pétrole, sous azote, pour donner finalement 0,85 g de 1-(3,3-diméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)-pent-4-ène-1-one.

$n_D = 1,5009$; $d^{20} = 0,9309$;
IR: 3080, 1670, 1640, 1580, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 1,01 (6H, 2s); 4,75-6,1 (3H, m); 5,88 (2H, m) et 6,76 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 190$ (20); m/e : 175 (30), 148 (16), 135 (90), 119 (100), 109 (80), 91 (80), 55 (90), 41 (40).

f) 237 g de 1-méthylène-3,3-diméthylcyclohex-5-ène obtenu selon «Bull. Soc. Chim. France», 1972, 4170, dissous dans 300 ml de CH_2Cl_2 , ont été traités par 400 g d'acide peracétique à 40%, en présence de 260 g d'acétate de sodium anhydre et 10 g de Na_2CO_3 , et à 20°. Après addition de H_2O , extraction, lavage et séchage de la phase organique comme indiqué plus haut, l'acétate de 1-hydroxy-3,3-diméthylcyclohex-5-ène-1-ylméthyle a été isolé à l'état pur par c.p.g. préparative.

$n_D = 1,4741$; $d^{20} = 1,031$;
IR: 3450, 1740, 732 cm^{-1} .

g) Le composé ci-dessus a ensuite été chauffé dans un réacteur muni d'un séparateur d'eau, en présence de 3 g d'acide p-toluène-sulfonique et 1000 ml de toluène pour donner, après 1 h, un mélange 1:1 d'acétate de 3,3-diméthylcyclohexa-1,5-diène-1-ylméthyle et d'acétate de 3,3-diméthylcyclohexa-4,6-diène-1-ylméthyle respectivement. Après hydrolyse, et subséquemment oxydation au moyen de MnO_2 , du mélange ci-dessus, on a isolé un mélange 1:2 de 1-formyl-3,3-diméthylcyclohexa-4,6-diène et 1-formyl-3,3-diméthylcyclohexa-1,5-diène respectivement.

$n_D = 1,5022$ et $d^{20} = 0,9705$.

h) Le mélange ci-dessus a ensuite été traité dans les conditions d'une réaction de Grignard, avec le chlorure de butylmagnésium, pour donner finalement, après oxydation du produit résultant au moyen de MnO_2 , la 1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)-pent-4-ène-1-one.

RMN: 1,1 (6H, 2s); 2,3 (2H, m); 4,8-6,1 (3H, m); 5,65 (2H, m) et 6,32 (1H, m) δ ppm.

La 1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,4-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one a été obtenue à partir de (3,3-diméthylcyclohexa-1,4-diène-1-yl)-5-méthylcétone selon le procédé du schéma III, lettre h.

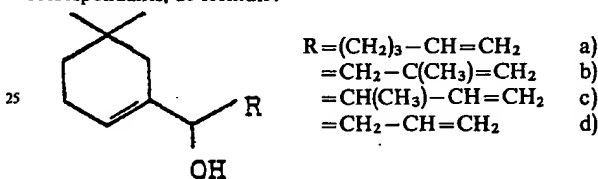
$n_D = 1,4981$; $d^{20} = 0,9759$;
IR: 3070, 1675, 1625 et 722 cm^{-1} ;

RMN: 1,11 (6H, 2s); 4,8-6,1 (3H, m); 5,5 (2H, m); 6,47 (1H, m); δ ppm;

SM: $M^+ = 190$ (1); m/e : 175 (60), 135 (20), 119 (100), 107 (40), 91 (55), 55 (65), 43 (25).

3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-ylcarboxylate de prop-2-ène-1-yle;
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)hex-5-ène-1-one;
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-3-méthylbut-3-ène-1-one;
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-2-méthylbut-3-ène-1-one, et
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)but-3-ène-1-one
(schéma VI).

a) Le 1-formyl-3,3-diméthylcyclohex-6-ène, voir schéma III, a été converti par la méthode dite de Grignard en dérivés hydroxylés correspondants, de formule:



et dont les caractères analytiques sont donnés ci-après:

Dérivé a):

$n_D = 1,4832$; $d^{20} = 0,9143$;
IR: 3450, 3075, 1640, 990 et 910 cm^{-1} .

Dérivé b):

$n_D = 1,4858$; $d^{20} = 0,9198$;
IR: 3450, 3075, 1645, 885 cm^{-1} .

Dérivé c):

$n_D = 1,4845$; $d^{20} = 0,9198$;
IR: 3400, 3075, 1645, 990 et 910 cm^{-1} .

Dérivé d):

$n_D = 1,4853$; $d^{20} = 0,9243$;
IR: 3450, 3075, 1640, 990 et 910 cm^{-1} .

b) Chacun des alcools ci-dessus a ensuite été oxydé en cétone correspondante comme indiqué ci-après: 1 partie de carbinol, diluée dans 10 parties de toluène, a été traitée à 10-15° et sous azote avec un mélange de 15 parties de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4 parties de H_2SO_4 concentré et 5 parties de H_2O . Après l'agitation du mélange réactionnel poursuivie pendant 12 h et les traitements usuels de lavage, séchage et distillation, on a isolé à l'état pur chacun des composés carbonyles suivants:

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)hex-5-ène-1-one.

$n_D = 1,4868$; $d^{20} = 0,9226$;
IR: 3075, 1665, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,91 (6H, 2s); 4,75-6,0 (3H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 206$ (15); m/e : 152 (72), 137 (90), 109 (100), 67 (60), 53 (40), 41 (70).

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-3-méthylbut-3-ène-1-one.

$n_D = 1,4883$; $d^{20} = 0,9461$;
IR: 3080, 1665, 1640, 885 cm^{-1} ;
RMN: 0,91 (6H, 2s); 1,32 (2H, t, $J = 5\text{Hz}$); 1,72 (3H, s); 3,26 (2H, m); 4,66 et 4,8 (2H, 2m); 6,78 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (1); m/e : 177 (3), 137 (100), 121 (10), 109 (40), 81 (12), 87 (36), 55 (28), 41 (18).

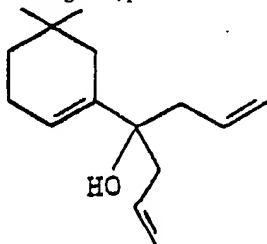
1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-2-méthylbut-3-ène-1-one.

$n_D = 1,4822$; $d^{20} = 0,9358$;
IR: 3075, 1665, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,91 (6H, 2s); 1,16 (3H, d, $J = 7\text{ Hz}$); 3,78 (1H, m);
4,76-6,1 (3H, m); 6,79 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (1); m/e : 177 (2); 137 (100), 124 (3), 109 (30),
81 (12), 67 (30), 31 (15).

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)but-3-ène-1-one.

$n_D = 1,4828$; $d^{20} = 0,9387$;
IR: 3080, 1668, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 (6H, 2s); 1,36 (2H, d, $J = 6\text{ Hz}$); 3,32 (2H, d, $J = 5\text{ Hz}$);
4,8-6,1 (3H, m); 6,78 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 178$ (3); m/e : 165 (12), 137 (100), 109 (40), 67 (44),
41 (26).

Ce dernier composé peut être également obtenu à partir de 1-formyl-3,3-diméthylcyclohex-6-ène, via le 3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-ylcarboxylate d'éthyle, comme indiqué ci-après. 1,8 g de l'ester ci-dessus, voir «J. Am. Chem. Soc.», 90, 5616 (1968), a été traité au moyen de bromure d'aluminium, dans les conditions d'une réaction dite de Grignard, pour l'alcool tertiaire de formule:



5 g du composé ci-dessus, pyrolysés à 440° sous 12 torrs, ont finalement donné 3,5 g d'un mélange contenant 65% de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)but-3-ène-1-one.

Le 3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-ylcarboxylate de prop-2-ène-1-yle a été obtenu comme suit: 3,8 g de 3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-ylcarboxylate d'éthyle ont été chauffés à reflux, durant 12 h, en présence de 44 ml d'un mélange 1:1 de méthanol et d'une solution 0,5N de KOH dans H_2O . Après extraction à l'éther de pétrole et évaporation à sec de la phase aqueuse, on a obtenu un résidu solide, finalement chauffé à reflux pendant 2 h, sous azote et en présence de 3,1 g de bromure d'allyle dans 50 ml d'acétone. Après filtration du mélange réactionnel, évaporation et finalement distillation du résidu, on a recueilli 3,1 g (80%) d'ester désiré. Eb. $70-75^\circ/0,1$ torr.

$n_D = 1,4789$; $d^{20} = 0,9811$;
IR: 3080, 1715, 1640, 990 et 915 cm^{-1} ;
RMN: 0,9 (6H, 2s); 1,32 (2H, t, $J = 5\text{ Hz}$); 2,1 (2H, m); 4,45-6,2 (3H, m); 6,86 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 194$ (20); m/e : 179 (10), 153 (40), 137 (60), 167 (48),
93 (52), 67 (40), 41 (100).

Acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxy-pent-4-ène;

acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle,
et
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxy-pent-4-ène (schéma VII).

a) 15 g de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, respectivement 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, ont été réduits au moyen de 2,2 g de LiAlH_4 dans 50 ml d'éther pour donner les carbinols correspondants.

b) Les alcools ci-dessus ont ensuite été convertis en acétates correspondants, au moyen d'anhydride acétique, selon les techniques usuelles.

Acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle.

$n_D = 1,4648$; $d^{20} = 0,9374$;
IR: 3080, 1730, 1635, 1230, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,99 (6H, 2s); 1,98 (3H, s); 4,8-6,1 (3H, m); 5,32 (1H, m);
 δ ppm;
SM: $M^+ = 236$ (0,7); m/e : 194 (10), 176 (6), 161 (15), 135 (30),
107 (40), 93 (25), 81 (32), 55 (35), 43 (100).

Acétate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle.

$n_D = 1,4681$; $d^{20} = 0,9592$;
IR: 3080, 1740, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,91 et 0,92 (6H, 2s); 1,32 (2H, t, $J = 5\text{ Hz}$); 1,75 (2H, 1m);
1,98 (3H, s); 2,01 (2H, m); 4,8-6,1 (3H, m); 5,56 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 236$ (0,1); m/e : 194 (14), 176 (12), 135 (40), 107 (26),
93 (30), 79 (32), 43 (100).

c) Les carbinols obtenus sous lettre a) ont été convertis en formiates correspondants, après traitement d'une partie d'alcool avec 5 parties d'acide formique à 100%, en présence de 2 parties de tamis moléculaire et 5 parties de toluène, et à température ambiante. La purification des esters désirés a été effectuée par chromatographie sur colonne (Silicagel-hexane/éther 9/1).

Formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle.

$n_D = 1,4704$; $d^{20} = 0,9486$;
IR: 3075, 1725, 1645, 1175, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,98 (6H, 2s); 4,8-6,1 (3H, m); 5,4 (H, m); 7,9 (1H, s) δ ppm;
SM: $M^+ = 222$ (0,1); m/e : 208 (1), 177 (15), 161 (35), 135 (60),
109 (70), 93 (45), 81 (55), 69 (65), 55 (90), 41 (100).

Formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle.

$n_D = 1,4759$; $d^{20} = 0,9515$;
IR: 3080, 1730, 1640, 1180, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,92 et 0,94 (6H, 2s); 4,8-6,1 (3H, m); 5,66 (1H, m);
7,92 (1H, s) δ ppm;
SM: $M^+ = 222$ (1); m/e : 207 (1), 192 (2), 176 (24), 161 (24),
135 (98), 107 (60), 79 (75), 69 (50), 41 (100).

d) Les éthylènedécals mentionnés ci-après ont été préparés à partir des cétones correspondantes, par traitement au moyen d'éthylèneglycol, en présence d'acide p-toluènesulfonique dans le benzène, temps de réaction 3-4 h:

1-(3,3-Diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxy-pent-4-ène.

$n_D = 1,4761$; $d^{20} = 0,9607$;
IR: 3080, 1640, 1190, 1040, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 1,0 (6H, 2s); 3,78 (4H, m); 4,72-6,1 (3H, m); 5,5 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 236$ (0,1); m/e : 181 (100), 166 (1), 137 (2), 127 (20),
109 (10), 73 (10), 55 (12).

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-1,1-éthylènedioxy-pent-4-ène.

$n_D = 1,4810$; $d^{20} = 0,9677$;
IR: 3080, 1640, 1190, 1040, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,9 (6H, 2s); 3,8 (4H, m); 4,75-6,1 (3H, m); 5,75 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 236$ (0,1); m/e : 221 (1), 207 (1), 181 (100), 137 (15),
127 (20), 109 (10), 91 (7), 55 (20), 41 (10).

1-(4,4-Diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one (schéma VIII).

a) Le 1-éthynyl-4,4-diméthylcyclohexanol a été préparé selon la méthode décrite dans «J. Chem. Soc.», 79, 5886 (1957).

b) Le carbinol ci-dessus a ensuite été converti en ène-yné correspondante, selon la méthode décrite dans le schéma I, lettre b, avec un rendement de 78%.

$n_D = 1,4919$; $d^{20} = 0,9378$;
IR: 3400, 3080, 2290, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;

RMN: 0,96 (6H, 2s); 3,0 (2H, m); 4,95-6,1 (3H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (3); m/e: 177 (7), 159 (8), 122 (100), 121 (90),
71 (65), 43 (55).

c) Le composé ci-dessus a été finalement transformé en cétone correspondante, par traitement au moyen d'acide formique à 80%, dans les conditions d'une réaction dite de Rupe, rendement 68%.

$n_D = 1,4881$; $d^{20} = 0,9298$;

IR: 3080, 1670, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;

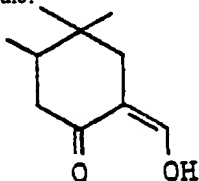
RMN: 0,92 (6H, 2s); 1,4 (3H, t, $J = 6\text{Hz}$); 4,75-6,1 (3H, m);
6,69 (1H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 192$ (3); m/e: 177 (2), 137 (100), 109 (20), 81 (50),
69 (25), 55 (36), 41 (30).

1-(3,3,4-Triméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one;
1-(3,3,5-triméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
1-(3,3,5-triméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one,
(schéma IX).

a) 109 g de CuCl ont été ajoutés par petites portions à la solution obtenue à partir de 26,4 g de magnésium en tournures, 156,2 g de CH_3I et 200 ml d'éther, sous azote, 124 g de 4,4-diméthylcyclohex-2-ène-1-one dans l'éther ont ensuite été ajoutés au mélange réactionnel et le tout a été chauffé durant 2 h à reflux. Après hydrolyse au moyen d'une solution de NH_4Cl dans H_2O et les traitements usuels de lavage, séchage et évaporation, on a recueilli 88 g (63%) de 3,4,4-triméthylcyclohexanone, Eb. 80-85°/12 torrs.

b) 43 g du composé ci-dessus et 34 g de méthylate de sodium dans 100 ml d'éther ont été ajoutés sous azote, à un mélange refroidi de 46 g de formiate de méthyle et 200 ml d'éther. Après avoir été agité durant 12 h à température ambiante, le mélange réactionnel a été versé sur glace, extrait à l'éther et finalement traité comme indiqué précédemment pour donner 30 g (65%) d'un composé de formule:



c) Le cétoéther correspondant a été obtenu après traitement au moyen d'orthoformiate de méthyle selon la méthode figurant au schéma IV.

d) 7,7 g du composé ci-dessus ont été réduits au moyen de LiAlH_4 dans l'éther, à 0-5° pour donner 6,6 g d'hydroxyéther correspondant.

e) 4 g du composé ci-dessus ont été chauffés à reflux en présence de 0,2 g d'acide p-toluènesulfonique dans 75 ml de toluène pour donner 2,7 g de 1-formyl-3,3,4-triméthylcyclohex-6-ène.
 $n_D = 1,4849$; $d^{20} = 0,9484$.

f) Après conversion du composé ci-dessus en 1-(3,3,4-triméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-ol au moyen de chlorure d'allylmagnésium et oxydation subséquente au moyen de MnO_2 , voir schéma V, lettre e, on a isolé le composé suivant:

1-(3,3,4-triméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

$n_D = 1,4896$; $d^{20} = 0,9311$;

IR: 3080, 1670, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;

RMN: 0,9 (3H, d, $J = 6\text{Hz}$); 0,78 et 0,99 (6H, 2s); 4,76-6,1 (3H, m);
6,7 (1H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 206$ (10); m/e: 191 (5), 151 (100), 123 (22), 95 (12),
81 (35), 70 (20), 55 (35), 41 (20).

En appliquant le procédé ci-dessus à la 2,4,4-triméthylcyclohexanone, on a obtenu la 1-(3,3,5-triméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

$n_D = 1,4853$; $d^{20} = 0,9170$;

IR: 3080, 1670, 1645, 990 et 910 cm^{-1} ;

RMN: 1,11 (3H, d, $J = 7\text{Hz}$); 0,82 et 1,03 (6H, 1s); 4,75-6,1 (3H, m);
6,5 (1H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 206$ (45); m/e: 191 (10), 165 (25), 151 (100), 123 (95),
81 (60), 67 (60), 55 (65), 41 (55).

L'hydroxyéthynyl-3,3,5-triméthylcyclohexane utilisé ci-dessus comme produit de départ a été préparé selon W. Ziegenstein, «Äthinylierung und Alkylinylierung», Verlag Chemie 1963, p. 9.

Sa conversion en 1-(3,3,5-triméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one a été effectuée selon le procédé du schéma I, lettre d.

$n_D = 1,4838$; $d^{20} = 0,9107$;

IR: 3080, 1670, 1645, 990 et 910 cm^{-1} ;

10 RMN: 1,02 (3H, d, $J = 6\text{Hz}$); 1,08 et 1,1 (6H, 2s); 4,78-6,1 (3H, m);
6,4 (1H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 206$ (20); m/e: 191 (7), 177 (6), 151 (90), 123 (100),
81 (55), 55 (44), 41 (30).

15 1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)hex-4-ène-1-one (i);
1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)hex-4-ène-1-one (ii);
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)-3-méthylpent-4-ène-1-one
(iii), et
1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)-3-méthylpent-4-ène-1-one
(iv), (schéma X).

Les composés ci-dessus ont été préparés conformément au procédé du schéma I, à partir de 7,11-diméthyl-7-hydroxydodéca-2,10-diène-5-yne. Les caractères analytiques des composés obtenus sont donnés ci-après:

25 (i)

$n_D = 1,4921$; $d^{20} = 0,9296$;

IR: 1670, 1640, 965 cm^{-1} ;

RMN: 0,9 (6H, 2s); 1,6 (3H, d, $J \approx 4\text{Hz}$); 5,3 (2H, m); 6,68 (1H, m)
 δ ppm;

30 SM: $M^+ = 206$ (15); m/e: 191 (8), 177 (7), 137 (100), 109 (58),
81 (22), 67 (40), 41 (45).

(ii)

35 $n_D = 1,500$; $d^{20} = 0,9378$;

IR: 1670, 1645, 965 cm^{-1} ;

RMN: 1,02 (6H, 2s); 1,6 (3H, d, $J \approx 5\text{Hz}$); 5,3 (2H, m); 6,62 (1H, s)
 δ ppm;

SM: $M^+ = 206$ (15); m/e: 188 (12), 146 (90), 137 (100), 131 (55),
109 (75), 83 (48), 55 (60), 41 (65).

(iii)

$n_D = 1,4873$; $d^{20} = 0,9202$;

IR: 3080, 1670, 1645, 990 et 910 cm^{-1} ;

RMN: 1,01 (3H, d, $J \approx 6\text{Hz}$); 0,92 (6H, 2s); 4,7-6,1 (3H, m);
6,74 (1H, m) δ ppm;

45 (iv)

$n_D = 1,4889$; $d^{20} = 0,9311$;

IR: 3080, 1665, 1635, 985 et 910 cm^{-1} ;

50 RMN: 1,02 (3H, d, $J \approx 7\text{Hz}$); 1,11 (6H, 2s); 4,72-6,1 (3H, m);
6,4 (1H, m) δ ppm;

SM: $M^+ = 206$ (8); m/e: 191 (3), 137 (100), 109 (65), 67 (30),
41 (32).

1-(3,3,5-Triméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
55 1-(3,3,5-triméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one
(schéma XI).

Les composés ci-dessus ont été préparés à partir de 2,2,4-triméthylcyclohex-2-ène-1-one, selon le procédé du schéma V.

1-(3,3,5-Triméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

60 $n_D = 1,5132$; $d_4 = 0,9612$;

IR: 3080, 1650, 1640, 1570, 990 et 910 cm^{-1} ;

SM: $M^+ = 204$ (8); m/e: 109 (14).

1-(3,3,5-Triméthylcyclohexa-4,6-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

65 IR: 3080, 1660, 1645, 1575, 990 et 910 cm^{-1} ;

RMN: 0,94 (6H, 2s); 1,8 (3H, d, $J \approx 2\text{Hz}$); 2,22 (2H, d, $J \approx 2\text{Hz}$);
4,7-6,1 (3H, m); 5,53 et 6,61 (2H, 2s) δ ppm;

SM: $M^+ = 204$ (15); m/e: 189 (25).

1-(3,5-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one (i);
1-(cis-3,4-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one (ii);
1-(trans-3,4-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one
(iii), et
1-(trans-3,4-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one
(iv), (schéma XII).

Les composés ci-dessus ont été préparés conformément au procédé du schéma VIII. Les données analytiques des composés obtenus sont les suivantes:

(i)

$n_D = 1,4881$; $d^{20} = 0,9249$;
IR: 3075, 1665, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 1,04 et 1,12 (6H, 2d, $J \approx 7\text{Hz}$); 2,2-2,9 (4H, m); 4,75-6,2 (3H, m); 6,55 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (1); m/e: 191 (25), 177 (2), 137 (100), 109 (98), 67 (55), 55 (50), 41 (35).

(ii)

$n_D = 1,4929$; $d^{20} = 0,9410$;
IR: 3080, 1665, 1640, 990 et 910 cm^{-1} ;
RMN: (90MHz): 0,85 et 0,87 (6H, 2d, $J \approx 7\text{Hz}$); 2,75 (4H, m); 4,9-6,1 (3H, m); 6,8 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (6); m/e: 177 (4), 163 (2), 137 (100), 109 (40), 81 (15), 67 (43), 55 (38), 41 (36).

(iii)

$n_D = 1,4899$; $d^{20} = 0,9292$;
IR: 3080, 1665, 1645, 995 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,98 (6H, 2d, $J \approx 7\text{Hz}$); 2,75 (4H, m); 4,88-6,1 (3H, m); 6,85 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (7); m/e: 177 (4), 137 (100), 109 (40), 81 (18), 67 (38), 55 (30), 41 (25).

(iv)

$n_D = 1,4888$; $d^{20} = 0,9290$;
IR: 3080, 1665, 1645, 992 et 910 cm^{-1} ;
RMN: 1,04 (3H, d, $J \approx 6\text{Hz}$); 1,12 (3H, d, $J \approx 8\text{Hz}$); 2,75 (4H, m); 4,9-6,1 (3H, m); 6,65 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (15); m/e: 177 (6), 151 (14), 137 (100), 121 (6), 109 (55), 85 (11), 81 (16), 67 (48), 55 (44), 41 (38).

Les exemples suivants illustreront la présente invention de façon plus détaillée.

Exemple 1:

On a préparé une composition parfumante de base pour eau de toilette en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids):

Essence de patchouli	30
Acétate de vétivéryle	50
Jasmin synthétique	50
Rose synthétique	100
Essence de galbanum	20
Bergamote synthétique	80
Essence de racines d'angélique à 10% *	20
α -Isométhylionone	100
Hydroxycitronellal	80
Cyclopentadécanolide à 10% *	50
γ -Undécalactone à 10% *	20
Aldéhyde undécylénique	70
Méthylnonylaldéhyde à 10% *	10
Dodécanal à 1% *	20
Phénylacétaldéhyde à 10% *	20
β -Damascone à 10% *	20
Phénylméthylcarbinol	20
Civette synthétique	5
Essence d'ylang	25

Santal de Misore	20
Coumarine	20
Musc cétone	30
Mousse de chêne à 50% *	20
Eugénol	40
Essence de citron	20
Phtalate de diéthyle	60
Total	1000

10 * Dans le phtalate de diéthyle.

En ajoutant à 90 g de la base ci-dessus 10 g de 1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,5-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one, on a obtenu une nouvelle composition parfumante possédant une note verte plus plaisante et plus intense que celle de ladite base. Un effet olfactif analogue a également été observé lors de l'emploi du composé ci-dessus à raison de 1 g pour 99 g de base.

On a ensuite introduit séparément les composés ci-après dans la base susmentionnée, à des concentrations variant de 0,01 à 2% du poids de ladite base:

formiate de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-yle;
1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)hex-5-ène-1-one;
3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-ylcarboxylate de prop-2-ène-1-yle;
1-(3,3-diméthylcyclohexa-1,4-diène-1-yl)pent-4-ène-1-one, et
1-(4,4-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one.

Les nouvelles compositions ainsi obtenues présentaient une note verte et fruitée plus intense que celle de la base préparée plus haut.

30

Exemple 2:

On a préparé une composition parfumante de base pour savon de toilette en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids):

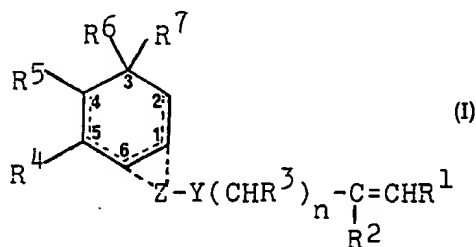
Aldéhyde undécylénique à 10% *	50
Aldéhyde méthylnonylacétique à 10% *	20
3-Oxo-2-pentylcyclopentylacétate de méthyle 10% *	20
Acétate de trichlorométhylphénylcarbinyle	20
Ambre synthétique à 10% *	20
Méthylphénylglycidate d'éthyle à 10% *	20
Coumarine	30
Héliotropine	20
1,1-Diméthyl-4-acétyl-6-t-butylindane	30
Acétylcédrene	60
Acétate de phényléthylcarbinyle	10
Salicylate de benzyle	30
α -Isométhylionone	60
Essence de patchouli	10
Aldéhyde hexylcinnamique	50
Alcool phényléthylrique	100
Géranium synthétique	50
Mousse d'arbre concrète à 50% *	40
Essence de galbanum	5
Ylang synthétique	65
Aldéhyde cyclamen	40
Acétate de benzyle	50
Bergamote synthétique	200
Total	1000

* Dans le phtalate de diéthyle.

En ajoutant à la base ci-dessus les composés mentionnés à l'exemple 1, soit aux concentrations indiquées, soit à raison de deux fois plus, on a obtenu de nouvelles compositions parfumantes possédant une plus grande diffusion que celle de la base ci-dessus.

REVENDICATION

Composition parfumante ou aromatisante contenant en tant qu'ingrédient actif au moins un des composés oxygénés alicycliques de formule:



possédant un cycle à six membres saturé, ou possédant une double liaison en position 1, 4 ou 6, ou encore deux doubles liaisons en

positions 1 et 4, 1 et 5, ou 4 et 6 du cycle comme indiqué par les pointillés, et dans laquelle:

- l'indice n vaut 0, 1 ou 2;
- le symbole Z, fixé en position 1 ou 6 comme indiqué par les pointillés, représente un groupe CO, COR⁸ ou C(OR⁹)₂ dans lesquels le symbole R⁸ représente un reste acyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone et R⁹ représente un reste alkyle ou alkylène contenant de 1, respectivement 2, à 6 atomes de carbone;
- le symbole Y représente un atome d'oxygène ou un groupe CH₂;
- chacun des symboles R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représente un atome d'hydrogène ou l'un d'entre eux représente un groupe CH₃ et les autres un atome d'hydrogène, et chacun des symboles R⁶ et R⁷ représente un reste alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone,
- 15 exception faite du cas où ledit composé I possède une double liaison en position 1 ou 6, le symbole Z, relié en position 1, représente un atome d'oxygène, Y représente un groupe CH₂, l'indice n vaut 1, chacun des symboles R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représente un atome d'hydrogène et chacun des symboles R⁶ et R⁷ 20 représente un groupe méthyle.

Remarque du Bureau fédéral de la Propriété intellectuelle: Si certaines parties de la description ne devaient pas concorder avec la définition donnée par la revendication, il est rappelé que, selon l'article 51 de la loi sur les brevets d'invention, la revendication est concluante quant à l'étendue de la protection conférée par le brevet.